Ueber die

Einwirkung von Selencyankalium

auf

organische Dichlorselenoverbindungen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Willy Köning

aus Fallingbostel

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

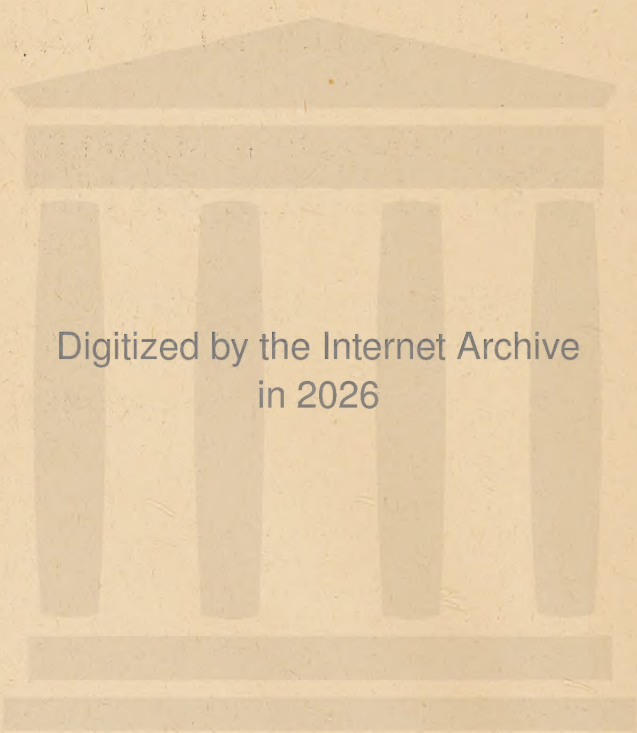
1902

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

SEINEM LIEBEN VATER

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0059

Einleitung.

Das Selen in organische Verbindungen einzuführen, ist schon der Gegenstand vieler und umfangreicher Versuche gewesen. Bereits im Jahre 1836 erhielt Loewig[1] als eine der ersten organischen Verbindung des Selens das Selenaethyl. Er stellte dasselbe durch Destillation von trocknem Selenkalium mit Oxalsäureäther dar.

Später wurde dieselbe Verbindung von C. A. Joy[2] durch Destillation einer Lösung von Selenkalium mit äthylschwefelsaurem Kalium erhalten. Auf das so dargestellte Selenäthyl liess Pieverling[3] Jodäthyl einwirken und fand, dass letzteres angelagert wurde unter Bildung des Triäthylselenjodids Durch Behandeln dieser Verbindung mit feuchtem Silberoxyd bei gelinder Wärme wurde die Base, das Triäthylselenoniumhydroxyd dargestellt, die jedoch nicht isoliert werden konnte, sondern nur als syrupdicke, wässerige Lösung erhalten wurde. Es

1) Poggend. Ann. 37. 552.
2) Annal 86. 35.
3) Annal. 185. 331.

war aber möglich durch Sättigung der schwach erwärmten Lösung der Base mit den verdünnten Lösungen der entsprechenden Säuren das Chlorwasserstoff-, Oxalsäure- und Weinsäure-Salz zu gewinnen. Ein Ersatz des Jods im Triäthylselenjodid durch eine vierte Äthylgruppe gelang nicht.

Von G. Hofmann[1] wurden durch Einwirkung von Selencyankalium auf verschiedene Chlorketone, Chloracetessigester und Monochloressigsäure Verbindungen erhalten, in denen das Halogen durch die Selencyangruppe ersetzt war. So bekam er das Selencyanaceton mittelst einer alkoholischen Lösung von Selencyankalium und Chloraceton.

$$CH_3 . CO . CH_2 Cl + K Se CN = CH_3 . CO . CH_2 Se CN + KCl.$$

und nach folgender Gleichung den Selencyanacetessigester:

$$CH_3 . CO . C H Cl . CO O C_2 H_5 + KSe CN = KCl + CH_3 . CO . CH (Se CN) CO O C_2 H_5.$$

Beide Verbindungen waren jedoch nicht analysenrein. Im Gegensatz zu diesen zeigte sich das Selencyanacetophenon als ein gut krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 85° C.

$$C_6 H_5 . CO . CH_2 Cl + K Se CN = C_6 H_5 CO . CH_2 Se CN + K Cl.$$

---

1) Annal. 250, 296.

In gleicher Weise wurde auch durch Austausch des Chlors der Monochloressigsäure gegen Selencyan eine gut krystallisierende Verbindung, die Selencyanessigsäure, in gelblichen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 85° gewonnen.

In den so erhaltenen Selencyanverbindungen die Cyangruppe durch Kochen mit Salzsäure abzuspalten oder zu verseifen misslang, vielmehr zersetzten sich die Körper unter vollständiger Abscheidung von Selen.

In neuerer Zeit wurden von Michaelis und Kunckell[1] durch Einwirkung von Selenylchlorid auf Anisol und Phenetol wohlcharakterisierte, organische Selenverbindungen dargestellt. Bei diesen Versuchen bildeten sich nebeneinander zwei Körper, einerseits ein Dichlorselenoprodukt, andererseits ein chlorfreies Produkt, das Monoselenid. Zur Darstellung derselben wurde Selenylchlorid tropfenweise zu einer ätherischen Lösung von Anisol hinzugefügt, wobei sich die helle Flüssigkeit sofort rot färbte und unter Temperaturerhöhung eine lebhafte Entwickelung von Salzsäuredämpfen stattfand. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dicker, nach einigen Stunden krystallinisch erstarrender Rückstand zurück, welcher mit Benzol, um das überschüssige Anisol, und mit Wasser, um das gebildete Selendioxyd zu entfernen, ausgewaschen und dann aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisiert

1) Ber. 28, 609 [1895].

wurde. Aus dieser Lösung schieden sich kurze, gelbe Nadeln aus, das Dichlorselenoanisol.

$$Se\,O\,Cl_2 + 2\,C_6H_5\,O\,CH_3 = (C_6H_4\,O\,CH_3)_2\,Se\,Cl_2 + H_2\,O.$$

Bei weiterem Verdunsten lieferte die Mutterlauge eine zweite Verbindung, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Die Analyse ergab für diesen Körper die Formel des Selenoanisols $(C_6H_4\,OCH_3)_2\,Se$. Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Selenoanisols in Äther wurde das Dichlorselenoanisol zurückgebildet. Beim Hinzufügen von Brom oder Jod zu der ätherischen Lösung des Monoselenids schied sich das Dibromselenoanisol in gelben Nadeln ab, während das Dijodselenoanisol nur als rotbraune, syrupdicke Flüssigkeit nach dem Verdunsten des Äthers zu gewinnen war. Diese beiden Verbindungen konnten jedoch auch direkt aus dem Dichlorselenoanisol hergestellt werden, indem die alkoholische Lösung desselben mit Bromkalium, bezw. Jodkalium erwärmt wurde. Durch Behandeln der Dihalogenselenverbindungen mit wässriger Kali- oder Natronlauge gelang es, die beiden Halogenatome durch Hydroxylgruppen zu ersetzen. Durch diese Reaktion kam Kunckell zu dem Dihydroxylselenoanisol, dessen Hydroxylgruppen wieder durch Einwirkung konzentrierter Salzsäure durch Chlor rückwärts substituiert werden konnten, unter Rückbildung des Dichlorselenoanisols.

a) $(C_6H_4OCH_3)_2SeCl_2 + 2NaOH =$
$(C_6H_4 . OCH_3)_2Se(OH)_2 + 2NaCl.$

b) $(C_6H_4OCH_3)_2Se(OH)_2 + 2HCl =$
$(C_6H_4OCH_3)_2SeCl_2 + 2H_2O.$

In gleicher Weise wurden die analogen Verbindungen des Phenetols mittelst Selenylchlorid mit Phenetol erhalten.

Durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Ketone gelang es Kunckell,[1] ebenfalls einige Dichlorselenoprodukte zu gewinnen. Dargestellt wurden von demselben das Dichlorselenoaceton und Dichlorselenoacetophenon. Rein aromatische Ketone gingen diese Reaktion nicht ein. Das Dichlorselenoaceton wurde in folgender Weise erhalten. Zwei Moleküle Aceton wurden in wasserfreiem Äther gelöst, und ein Molekül Selentetrachlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Unter Salzsäureentwickelung schieden sich nach kurzer Zeit grosse, weisse Nadeln aus, das Dichlorselenoaceton. In derselben Weise gelang auch die Darstellung des Dichlorselenoacetophenons.

Zimmermann[2] erneuerte auf Veranlassung von Kunckell diese Versuche und dehnte sie noch auf eine Reihe gemischter Ketone aus. Er operierte jedoch nicht in wasserfreiem Äther, sondern löste

1) Ber. 30, 2823 [1898].
2) Annal. 314, 281.

sowohl Keton wie Selentetrachlorid in wasserhaltigem Äther und liess das Gemisch der beiden ätherischen Lösungen einige Zeit stehen. In den weitaus meisten Fällen krystallisierte das Dichlorselenoprodukt in schönen gut ausgebildeten Nadeln aus. Die so erhaltenen Dichlorselenoketone waren sehr unbeständig und zersetzten sich schon nach kurzer Zeit. In ihnen die Chloratome durch Hydroxylgruppen oder durch Sauerstoff zu ersetzen, gelang nicht. Zimmermann suchte dieses sowohl mit feuchtem Silberoxyd, als auch mit Kaliumhydroxyd zu erreichen Die theoretisch einfache Umsetzung von $Cl_2 Se[CH_2 . CO . C_6 H_5]_2$ mit $Ag_2 O$ in $2 AgCl$ und $OSe[CH_2 . CO . C_6 H_5]_2$ trat jedoch nicht ein. Wohl konnte man annehmen, das intermediär die Oxydverbindung entstanden war; jedoch zerlegte sich dieselbe sofort unter Aufnahme von Wasser in selenige Säure und Acetophenon.

$$OSe[CH_2 . CO . C_6 H_5]_2 + OH_2 = SeO_2 + 2CH_3 . CO . C_6 H_5.$$

Durch die oxydierende Wirkung der selenigen Säure wurde dann das Acetophenon unter Abscheidung von elementarem Selen in Benzoesäure übergeführt. Nach diesen Beobachtungen war es ersichtlich, dass Ätzkali und Silberoxyd zu stark waren um im Dichlorselenoacetophenon das Chlor durch Sauerstoff zu ersetzen. Zimmermann versuchte daher, nun durch Wasser den Ersatz auszuführen. Er schüttelte das Dichlorselenoacetophenon mit Wasser an und fügte dann Äther

hinzu. Nach mehrstündigem Durchschütteln wurde die wässerige Flüssigkeit von dem Äther getrennt und alkalisch gemacht. Auch hier ergab die nähere Untersuchung, dass eine andere Reaktion, als erwartet, eingetreten war. Unter gleichzeitiger Abgabe von Chlor und Chloracetophenon waren zwei Moleküle des Dichlorselenoacetophenons zusammengetreten zur Bildung des Diselenoacetophenons, welches beim Verdunsten des Äthers auskristallisierte. Das freie Chlor hatte dann bei Gegenwart von Wasser das Chloracetophenon unter Entwicklung von Kohlendioxyd in Benzoesäure übergeführt. Der Verlauf der Reaktion ist durch folgende Gleichungen ersichtlich:

I. $2\,Cl_2Se(CH_2 . CO . C_6H_5)_2 =$
$Cl_2 + 2\,CH_2Cl . CO . C_6H_5 + Se_2[CH_2 . CO . C_6H_5]_2$

II. $6\,Cl + 3\,H_2O + C_6H_5\,CO . CH_2Cl =$
$7\,HCl + CO_2 + C_6H_5 . COOH.$

Nach diesen vergeblichen Versuchen Zimmermann's in den Dichlorselenoketonen Halogen gegen Hydroxyl auszuwechseln, eine Reaktion, die doch beim Dichlorselenoanisol ohne Schwierigkeiten vor sich ging ist man wohl anzunehmen berechtigt, dass das Selen, wenn es direkt am Kern des aromatischen Restes gebunden ist, bedeutend fester gehalten wird als in den erwähnten Dichlorselenoketonen.

Bei der Reduktion einiger Dichlorselenoketone mittelst Zinkstaub in Schwefelkohlenstoff, erhielt Zimmermann das betreffende Monoselenid. Die Ausführung war jedoch eine sehr umständliche und

ergab eine derartig wenig befriedigende Ausbeute, dass es ihm nur möglich war, zwei Monoselenide, das Selenoacetophenon und Selenomethyl-p-tolylketon darzustellen.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Kunckell studierte ich die Einwirkung von Selencyankalium auf Halogenverbindungen, Dichlorseleno- und einige Dichlortelluro-Verbindungen.

Zunächst liess ich Selencyankalium in alkoholischer Lösung mit Orthoxyllylenbromid in Reaktion treten und fand, dass der Austausch von Halogen gegen Selencyan ohne Schwierigkeiten vor sich ging. In dem gebildeten Orthoxyllylendiselencyan die Cyangruppen mittelst Salzsäure abzuspalten, misslang, vielmehr trat eine vollständige Abscheidung von Selen ein. Eine Substitution der Selencyangruppen durch Chlor konnte, wenn auch nur in geringer Menge, durch die Bildung von Orthoxyllylenchlorid nachgewiesen werden, eine Reaktion, welche in ähnlicher Weise bei der Behandlung von Selencyanacetophenon mittelst Salzsäure von Hofmann festgestellt worden war.

Durch Versuche von Kunckell wurde bewiesen, dass das Selen in organischen Verbindungen der aromatischen Reihe, in denen es direkt am Kern gebunden ist, sehr fest gehalten wird. So war es Kunckell möglich, im Dichlorselenoanisol die beiden Chloratome durch zwei Hydroxylgruppen auszuwechseln, ohne dass eine Zersetzung unter Abscheidung von Selen zu bemerken war. Um eine diesen Verbindungen ähnliche darzustellen, liess ich

Selencyankalium auf p-Bromanisol einwirken und hoffte, in dem möglicher Weise entstehenden p-Selencyananisol die Cyangruppe abspalten zu können. Ich verwandte das Bromanisol, da die Substitution des Halogens, wenn ausser ihm noch eine negative Gruppe, z. B. Hydroxyl-, Methoxyl-, Nitro-, Carboxyl-Gruppe u. s. w. im Benzolkern vorhanden ist, viel leichter erfolgt. So ist die Bindung des Chlors im Picrylchlorid eine so lockere, dass dasselbe Wasser gegenüber wie ein Säurechlorid reagiert und Chlor schon durch Kochen mit Wasser gegen Hydroxyl austauscht. In ähnlicher Weise wird durch das Vorhandensein der Nitro-Gruppe in Ortho- oder Para-Stellung zum Halogen bewirkt, dass der Austausch des Halogens gegen die Amidogruppe durch Ammoniak leicht gelingt. So wurde nach Mitteilungen von M. Schoepf[1] durch Einwirkung von Anilin auf Ortho-Bromnitrobenzol Brom abgespalten, und das Nitrodiphenylamin erhalten.

Aus diesen angeführten Gründen nahm ich an, auch im Bromanisol, des Vorhandenseins der negativen Methoxylgruppe wegen, das Brom durch Selencyan ersetzen zu können. Leider wurde meine Annahme getäuscht, denn beim Erhitzen des Bromanisols mit Selencyankalium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler nahm ich keine Umsetzung wahr. Bei einem weiteren Versuch im geschlossenen Rohr trat allerdings eine Reaktion ein, jedoch nicht die gewünschte, sondern

1) Ber. 23, 1839. [1890.]

unter Abscheidung von Bromkalium und elementarem Selen hatte sich Anisol gebildet.

Kunckell und Zimmermann[1] konnten nur in wenigen Fällen in den von ihnen dargestellten Dichlorselenoketonen das Halogen vollständig abspalten, da, wie schon erwähnt die Reductionsmethode einerseits sehr umständlich war, andererseits trotz der in bedeutenden Mengen angewandten Substanz eine nur sehr geringe Ausbeute lieferte.

Überraschend war daher das Resultat der Einwirkung von Selencyankalium auf diese Dichlorselenketone. Durch Austausch der Chloratome gegen Selencyangruppen hätte ich ein Diselencyanselenoketon erhalten müssen, nach folgender Umsetzung:

$$Cl_2\,Se\,[C\,H_2\,.\,C\,O\,.\,C_6\,H_5]_2 + 2\,K\,Se\,CN =$$
$$2\,K\,Cl + [C_6\,H_5\,.\,C\,O\,.\,C\,H_2]_2\,Se\begin{matrix}Se\,CN\\Se\,CN\end{matrix}$$

Diese Reaktion trat jedoch nicht ein, vielmehr gelangte ich in den meisten Fällen zu den Monoseleniden, und bei zwei Versuchen war auch die Bildung eines Diselenids erfolgt. Die Reaktion kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

I. $[C_6\,H_5\,.\,C\,O\,.\,C\,H_2]_2\,Se\,Cl_2 + K\,Se\,CN =$
$K\,Cl + Cl\,CN + Se + [C_6\,H_5\,.\,C\,O\,.\,C\,H_2]_2\,Se.$

II. $[C_6\,H_4\,(C\,H_3)\,.\,C\,O\,.\,C\,H_2]_2\,Se\,Cl_2 + K\,Se\,CN =$
$K\,Cl + Cl\,CN + [C_6\,H_4\,(C\,H_3)\;CO\,.\,CH_2]_2\,Se = Se.$

---

1) Annal. 314, 281.

Bei der Behandlung der aromatischen Dichlorselenoverbindungen mit Selencyankalium gelang es mir ebenfalls, die Monoselenide zu erhalten. Ich stellte durch Einwirkung einer alkoholischen Selencyankaliumlösung auf Dichlorselenophenetol das Monoselenid, „Selenophenetol" dar, welches Kunckell[1] als zweite Verbindung mittelst Selenylchlorid mit Phenetol gewonnen hatte.

Bei allen Reduktionsversuchen liess ich eine alkoholische Lösung von Selencyankalium mit dem Dichlorselenoprodukt in Reaktion treten. Nach vorsichtigem Erwärmen wurde vom ausgeschiedenen Chlorkalium und elementaren Selen abfiltriert, und das Filtrat auf Eis gebracht. Beim Erkalten schied sich dann meistens das Monoselenid in schönen, weissen, nadelförmigen Krystallen ab. Wurde ein Überschuss von Selencyankalium angewandt und das Reaktionsgemisch länger erwärmt, so bildete sich bei einigen Versuchen das Diselenid. Ich machte hier die Beobachtung, dass die Anwesenheit einer oder zweier Methylgruppen im aromatischen Rest des Ketons die Bildung des Diselenids begünstigte. Während die Darstellung des Diselenids beim Methyl-p-Tolylketon und beim Methyl-p-Xylylketon gelang, konnte das Diselenid des Acetophenons nicht gewonnen werden.

In Folge dieses Umstandes versuchte ich, durch Einwirkung von Selenchlorür auf die Ketone die Diselenide zu erhalten. Indem ich Selenchlorür auf

---

1) Ber. 28, 609. [1895].

Acetophenon in Schwefelkohlenstoff einwirken liess, bekam ich jedoch nicht das Diselenoacetophenon, sondern das schon bekannte und bereits von Kunckell[1] dargestellte Dichlorselenoacetophenon. Die Umsetzung hätte nach folgender Gleichung verlaufen können:

$$Se_2Cl_2 + 2C_6H_5 . CO . CH_3 = [C_6H_5 . CO . CH_2]_2Se = Se + 2HCl.$$

sie war aber in folgender Weise erfolgt:

$$2Se_2Cl_2 + 2C_6H_5 . CO . CH_3 = [C_6H_5 . CO . CH_2]_2SeCl_2 + 2HCl + 3Se.$$

Die Abscheidung des Selens konnte nicht bemerkt werden, da es im Schwefelkohlenstoff gelöst blieb und erst beim Verdunsten desselben in feinen, glänzend braunen Krystallen auskrystallisierte.

Da die Reduktion der Dichlorselenoverbindungen mittelst Selencyankalium einen allgemein günstigen Erfolg hatte, versuchte ich auch die analogen Verbindungen der Dichlortellurokörper zu reduzieren. In beiden Fällen, sowohl beim Dichlortelluroacetophenon, als auch beim Dichlortelluroanisol gelang es mir nicht, die entsprechenden Telluride darzustellen. Beim Dichlortelluroacetophenon vollzog sich eine vollständige Abscheidung des Tellurs, und es trat in geringem Masse eine Substitution durch Selen ein. Letztere wies ich nach, indem ich den Rückstand des Filtrats vom Reaktionsgemisch in Äther lösste und vorsichtig Brom hinzufügte.

1) Ber. 30, 2823. [1898.]

Nach einiger Zeit schieden sich kleine gelbliche Krystalle aus, die ich durch den Schmelzpunkt als Dibromselenoacetophenon identifizierte.

Bei der Einwirkung von Selencyankalium auf Dichlortelluroanisol wurde ebenfalls nicht das Telluroanisol erhalten welches Michaelis und Rohrbach[1] durch Reduktion des Dichlortelluroanisols in Benzollösung mittelst Zinkstaub gewannen, sondern ich bekam bei allen Versuchen das Dihydroxyltelluroanisol. Letzteres konnte durch Behandeln mit Salzsäure in Dichlortelluroanisol zur Identifizierung übergeführt werden.

Sodann dehnte ich die Untersuchungen von Kunckell[2] über Einwirkung von Selentetrachlorid auf Phenoläther aus, indem ich Selentetrachlorid auf Dioxybenzoläther und zwar auf Resorcindimethyläther und Resorcindiäthyläther einwirken liess. Ich gelangte hierbei zu analogen Verbindungen, zum Dichlorselenoresorcindimethyläther und zum Dichlorselenoresorcindiäthyläther, deren Darstellung durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:

$$Se\,Cl_4 + 2\,C_6H_4(O\,CH_3)_2 = [C_6H_3(O\,CH_3)_2]_2\,Se\,Cl_2 + 2\,H\,Cl.$$

$$Se\,Cl_4 + 2\,C_6H_4(O\,C_2H_5)_2 = [C_6H_3(O\,C_2H_5)_2]_2\,Se\,Cl_2 + 2\,H\,Cl.$$

Auch in diesen Verbindungen war es mir möglich, das Halogen mit Selencyankalium abzuspalten und so den Selenoresorcindiaethyl und

1) Inaug.-Diss. Rostock 1900.
2) Ber. 28, 609 [1895].

den Dimethyl-äther zu erhalten. Durch Behandeln der Dichlorselenoprodukte mit verdünnter wässriger Natronlauge bildeten sich die Hydroxylverbindungen. Aus den Dihydroxylselenoverbindungen mit Bromwasserstoff oder aus den Selenoverbindungen in ätherischer Lösung durch Hinzufügen von Brom die entsprechenden Dibromselenoäther zu erhalten, ist mir nicht gelungen. Wenigstens konnte ich dieselben nicht isolieren, da sie nicht krystallisierten, sondern beim Verdunsten des Äthers sogleich Zersetzung eintrat. Dieses Verhalten ist wohl darauf zurückzuführen, dass sich alle Dihalogenselenoverbindungen mehr oder minder leicht zersetzen.

Ich gestatte mir, im Folgenden die Ergebnisse meiner Versuche näher auszuführen.

Experimenteller Teil.

Das zu meinen Versuchen nötige Selencyankalium erhielt ich nach der von Schiellerup[1] und später von Kypke und Neger[2] angegebenen Methode. Frisch gefälltes Selen wurde in einer wässerigen Cyankaliumlösung gelöst, und um vorhandenes, überschüssiges Cyankalium zu zerstören, Kohlensäure eingeleitet. Nachdem die Lösung zur Trockne verdampft, und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen war, wurde letzterer bis auf ein kleines Volumen abdestilliert. Beim Erkalten der konzentrierten Flüssigkeit krystallisierte das Selencyankalium in derben, weissen Nadeln aus. Nach dem Abpressen und Trocknen wurde eine 10 % Lösung in absolutem Alkohol hergestellt.

Während ich noch mit meinen Versuchen beschäftigt war, veröffentlichten W. Muthmann und E. Schröder[3] eine neue Darstellung von Selencyankalium. Sie schmolzen fein gepulvertes Selen mit Cyankalium bei mässiger Temperatur zusammen und erwärmten die Schmelze längere Zeit auf dem Wasserbade unter zeitweiligem

1) Annal. 109. 125.
2) Annal. 115. 207.
3) Ber. 33. 2. 1765. [1900].

Zusatz von etwas Wasser. Nach dem Verdampfen des Wassers lösten sie den Rückstand in Alkohol und führten das überschüssige Cyankalium durch Einleiten von Kohlensäure in Kaliumkarbonat über, welches sich als weisses Pulver aus dem Alkohol abschied. Nach dem Filtrieren wurde der Alkohol abdestilliert und das Selencyankalium als weisse Krystallmasse erhalten. Nach mehreren Versuchen, nach diesem Verfahren Selencyankalium zu gewinnen, kehrte ich jedoch zn dem von Schiellerup angegebenen zurück, da ich nach letzterem eine bessere Ausbeute erzielte.

Das Selentetrachlorid erhielt ich nach der allgemeinen Darstellungsweise durch Überleiten von Chlor über fein gepulvertes erhitztes Selen in feinen, hellgelben Krusten.

Orthoxylylendiselencyan.

$C_6H_4[CH_2.SeCN]_2$

In einem Erlenmeyerkölbchen wurden Orthoxyllylenbromid und Selencyankalium in alkoholischer Lösung im Verhältnis von 1 : 2 Molekülen zusammengebracht. Beim Mischen der Lösungen trat sofort eine gelblich weisse Trübung auf, welche sich während langsamen Erwärmens am Rückflusskühler in eine starke, weisse Abscheidung verwandelte. Nach einigen Minuten war die Reaktion vollständig beendet, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wurde noch heiss abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten (auf Eis) weisse,

gut ausgebildete Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und Abpressen auf Thon den Schmelzpunkt 116° C zeigten. Der Rückstand, welcher beim ersten Filtrat auf dem Filter zurückblieb löste sich leicht in Wasser und bestand aus Bromkalium. Die Umsetzung war in der Weise eingetreten, dass die beiden Bromatome des Orthoxylylenbromids gegen zwei Selencyangruppen ausgetauscht waren, unter Abscheidung von Bromkalium:

$$C_6H_4\begin{<}{CH_2Br \atop CH_2Br} + 2\,KSeCN = 2\,KBr + C_6H_4\begin{<}{CH_2SeCN \atop CH_2SeCN}$$

I. 0,2170 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, ergaben 17,0 ccm Stickstoff bei 20° C und 747 mm Barometerstand, entsprechend 8,8 % N.

II. 0,1484 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, ergaben 0,2066 g Kohlensäure und 0,0354 g Wasser, entsprechend 37,96 % C und 2,65 % H.

III. 0,2039 g Substanz ergaben 0,1014 g Selen, entsprechend 49,73 % Se.

Berechnet für $C_{10}H_8Se_2N_2$.	Gefunden:
N = 8,91 %	N = 8,8 %.
C = 38,21 „	C = 37,96 „
H = 2,54 „	H = 2,65 „
Se = 50,31 „	Se = 49,73 „

Einwirkung von Salzsäure auf Orthoxylylendiselencyan.

Um aus dem Orthoxylylendiselencyan die Cyangruppen abzuspalten, wurden etwa 2 g Substanz mit wässeriger Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Schon nach einiger Zeit trübte sich die Flüssigkeit, und es begann eine Abscheidung von elementarem Selen das sich fest zusammenballte. Nach dem Abfiltrieren der wässerigen Flüssigkeit wurde das zusammengeballte Selen zerrieben und mit Alkohol ausgezogen. Beim langsamen Verdunsten zwischen zwei Uhrgläsern schieden sich lange, weisse Nadeln aus, welche die Augen zu Thränen reizten, und in denen kein Selen mehr nachzuweisen war. Wohl aber zeigten sie, am Kupferdraht in die Flamme gebracht, eine deutliche Halogenflamme. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln lag bei 54,5° C, und stimmte mit dem des Orthoxylylenchlorids überein. Bei der Umsetzung war also nicht, wie erwartet, nur das Cyan abgespalten, sondern auch Selen war vollständig abgeschieden, für Selencyan war Chlor eingetreten:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2SeCN \\ CH_2SeCN \end{matrix} + 2HCl = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2\,HSeCN.$$

Die Selencyanwasserstoffsäure entspricht in ihren Salzen der Sulfocyanwasserstoffsäure; während jedoch letztere aus ihren Salzen durch Säuren unzersetzt abgeschieden werden kann, zersetzt sich die

Selencyanwasserstoffsäure sofort, indem sich Selen[1] abscheidet und Blausäure frei wird:

$$HSeCN = Se + HCN$$

Einwirkung von Selencyankalium auf p-Bromanisol.

Nachdem die Einführung von Selen in aliphatische Ketten durch Austausch von Halogen gegen Selencyan verhältnismässig leicht und ohne Schwierigkeiten gelungen war, wurde nun der Versuch gemacht, ein an den aromatischen Rest gebundenes Halogen gegen Selencyan auszuwechseln, um Verbindungen zu erhalten, in denen Selen, wie bereits erwähnt, viel fester gehalten wird. Zu diesem Zweck wurden gleiche Moleküle p-Bromanisol und Selencyankalium in absolutem Alkohol gelöst und das Gemisch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Eine Abscheidung von Bromkalium war jedoch nicht zu bemerken. Beim zweiten Versuch wurden ebenfalls gleiche Moleküle in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 125° C. erhitzt. Nach dem Erkalten konnte eine Abscheidung von Krystallen neben elementarem Selen wahrgenommen werden. Bei näherer Untersuchung erwiesen sich die Krystalle als Bromkalium. Die von diesem und vom Selen abfiltrierte alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und

---

[1]) Ber. 7. 1719. [1874]. Nilson, Über Verarbeitung von Selenschlamm und Darstellung von Selen.

hinterliess ein gelbliches Öl, welches weder eine Halogen- noch eine Selenreaktion zeigte. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Chloralcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der Destillation unterworfen. Dasselbe destillierte bei 152° unzersetzt über und zeigte den dem Anisol eigenen Geruch. Demnach war wohl eine Abspaltung von Brom erfolgt, jedoch die Selencyangruppe nicht eingetreten, sondern unter Abscheidung von Selen war Anisol zurückgebildet worden.

Selenoacetophenon.

$$Se\,[C\,H_2\,.\,C\,O\,.\,C_6\,H_5]_2.$$

Im Dichlorselenoacetophenon das Chlor abzuspalten und durch Hydroxylgruppen bezw. durch Sauerstoff zu ersetzen, misslang bis jetzt. Ebenso war es Zimmermann[1] nur unter Schwierigkeiten und grossen Verlusten gelungen, das Chlor ganz abzuspalten, und ein Monoselenid bezw. ein Diselenid zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Selencyankalium auf Dichlorselenoacetophenon konnte die Reaktion in dreifacher Weise vor sich gehen:

I. $[C_6\,H_5\,.\,CO\,.\,CH_2]_2\,Se\,Cl_2 + 2K\,Se\,CN =$

$$2K\,Cl + [C_6\,H_5\,.\,CO\,.\,CH_2]_2\,Se\begin{<}Se\,CN\\Se\,CN\end{<}$$

1) **Annal. 314, 281.**

II. $[C_6H_5 . CO . CH_2]_2 Se Cl_2 + K Se CN =$
$K Cl + Cl CN + Se + [C_6H_5 . CO . CH_2] Se.$

III. $[C_6H_5 — CO CH_2]_2 Se Cl_2 + K Se CN =$
$K Cl + Cl CN + [C_6H_5 - C O C H_2]_2 Se = Se.$

Von diesen drei Umsetzungen wurde bei den meisten Versuchen die zweite beobachtet, während Reaktion I niemals eintrat und III nur in wenigen Fällen konstatiert werden konnte. Die Umsetzung II wurde auf folgende Weise bewiesen:

Die berechnete Menge Selencyankalium, in Alkohol gelöst, wurde mit dem in einem Kölbchen befindlichen und in Alkohol suspendierten Dichlorselenoacetophenon vereinigt. Das Kölbchen wurde dann mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen Öffnungen zwei gebogene Glasröhren angebracht waren, von denen die eine in die Flüssigkeit hineintauchte, während die andere mit chlorfreier Kalilauge in Verbindung stand. Das Gefäss der Kalilauge war ebenfalls mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, und die kürzere Glasröhre mit einer schwach ziehenden Saugpumpe in Verbindung gebracht. Nun wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig bis zum schwachen Aufkochen erwärmt, während von der Saugpumpe ein schwacher Luftstrom durchgesaugt wurde. Während des Erhitzens bildete sich ein voluminöser, roter Niederschlag. Von diesem abfiltriert, wurde die Lösung auf Eis gebracht, der Rückstand auf dem Filter erst mit Alkohol, dann mit Wasser

ausgewaschen, wobei ein Teil in Lösung ging und als Chlorkalium identifiziert wurde, während auf dem Filter amorphes Selen zurückblieb. In der Kalilauge war eine deutliche Berlinerblaureaktion nachzuweisen. Um nun noch Chlor festzustellen, wurde zunächst mit Salpetersäure angesäuert und dann mit Silbernitrat gefällt, der erhaltene Niederschlag getrocknet und längere Zeit in einem Porzellantiegel geglüht. Das gebildete, metallische Silber lösste sich in Salpetersäure, während ein kleiner Rückstand übrig blieb, der durch mehrmaliges Digerieren mit konzentrierten Ammoniak in Lösung ging. Auf Zusatz von Salpetersäure zu dieser Lösung trat sofort wieder die weisse Fällung des Chlorsilbers ein. In dem auf Eis befindlichen Filtrat vom Reaktionsgemisch schieden sich schon nach kurzer Zeit weisse Nadeln aus, welche zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Am Kupferdraht in die Flamme gebracht, liessen die Krystalle eine deutliche Blaufärbung hervortreten, während Halogen und Stickstoff nicht nachgewiesen werden konnten. Die Substanz schmolz bei 73– 74° C. Um festzustellen, dass dieser Körper mit dem von Zimmermann erhaltenen Monoselenid identisch sei, der dasselbe durch Reduktion mit Zinkstaub in Schwefelkohlenstoff erhielt, wurden einige Krystalle in Äther gelöst und vorsichtig etwas Brom hinzugefügt. Sofort machte sich eine gelbe Trübung bemerkbar unter Abscheidung von kleinen, hellgelben Krystallnädelchen, welche neben Selen auch Brom enthielten

und deren Schmelzpunkt 102° C. die Identität mit dem von Zimmermann erhaltenen Dibromselenoacetophenon feststellt. Mithin ist auch der mittelst Selencyankalium mit Dichlorselenoacetophenon erhaltene Körper das Monoselenid des Acetophenons, und es kommt ihm die Formel $[C_6H_5 . CO . CH]_2Se$ zu.

Selenopropiophenon.

$(C_6H_5 . CO . C_2H_4)_2Se.$

Etwa 1 g des nach Vorschrift von Zimmermann[1] dargestellten Dichlorselenopropiophenon wurde der molekularen Menge Selencyankalium in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Sogleich machte sich eine Trübung bemerkbar, welche sich beim langsamen, vorsichtigen Erwärmen in einen voluminösen, braunroten Niederschlag verwandelte. Von diesem wurde abfiltriert und das Filtrat auf Eis gebracht. Beim Erkalten schieden sich weisse, nadelförmige Krystalle aus, welche zur Reinigung aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieselben waren vollständig chlorfrei und enthielten Selen, welches leicht durch die Flammenreaktion nachzuweisen war. In Äther und Benzol waren sie sehr leicht löslich, weniger leicht in Alkohol. Der Schmelzpunkt lag bei 95° C. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$[C_6H_5 . CO . C_2H_4]_2Se.$

1) Annal. 314. 281.

0,1470 g Substanz, mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0,0716 g Wasser und 0,3314 g Kohlensäure, entsprechend 5,41 % H, und 62,04 % C.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2Se$:	Gefunden:
C = 62,60 %	C = 62,04 %
H = 5,21 %	H = 5,41 %.

Dibromselenopropiophenon.

$[C_6H_5 . CO . C_2H_4]_2 SeBr_2$.

Eine genügende Menge des eben beschriebenen Selenopropiophenons wurde in Äther gelöst, dann vorsichtig tropfenweise Brom hinzugefügt, bis eine dauernde Gelbfärbung eintrat. Schon nach kurzer Zeit schieden sich gelbgefärbte Krystalle aus, welche abfiltriert und mit Äther ausgewaschen wurden. Auf dem Thonteller getrocknet, stellten sie ganz schwach gefärbte, seidenglänzende Nädelchen dar, welche bei 115—116° C. schmolzen. Am Kupferdraht in die Flamme gebracht, liessen sie sowohl Selen als auch Halogen erkennen. Eine Brombestimmung ergab die Zusammensetzung des Dibromselenopropiophenons: $[C_6H_5 . CO . C_2H_4]_2 SeBr_2$. Dasselbe war fast unlöslich in Äther und konnte aus Chloroform umkrystallisiert werden.

0,0610 g Substanz ergaben 0,0448 g Bromsilber, entsprechend = 31,15 % Br.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2SeBr_2$:	Gefunden:
Br = 31,68 %	Br = 31,15 %.

Selenomethyl-p-tolylketon.

$[C_6H_4(CH_3) . CO . CH_2]_2Se.$

2 g des Dichlorselenomethyl-p-tolylketons wurden mit der berechneten Menge Selencyankalium in alkoholischer Lösung in der vorher beschriebenen Weise erwärmt. Auch hier schied sich bei vorsichtigem Erhitzen bis zum Kochen amorphes Selen neben Chlorkalium aus. Von diesem Niederschlage wurde abfiltriert und das Filtrat auf Eis gebracht. Nach einiger Zeit schieden sich schöne, grosse Krystallnadeln ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieselben zeigten keine Chlorreaktion mehr, liessen aber eine deutliche Selenflamme erkennen und hatten den Schmelzpunkt 104—105° C. Sie waren leicht in Äther und Benzol, weniger leicht in Alkohol löslich. Dass hier derselbe Körper, den Zimmermann durch Reduktion mit Schwefelkohlenstoff darstellte, sich gebildet hatte, nämlich das Selenomethyl-p-tolylketon, beweist nicht nur die Übereinstimmung des Schmelzpunktes, sondern konnte auch noch durch folgende Versuche festgestellt werden. Löst man die Krystalle in Äther und leitet langsam Chlor ein, so scheidet sich schon in kurzer Zeit das Dichlorselenomethyl-p-tolylketon aus. Beim Hinzufügen von Brom zu der ätherischen Lösung krystallisieren feine, hellgelbe Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt 112° C mit dem des Dibromselenomethyl-p-tolylketons zufammenfällt.

Diselenomethyl-p-tolylketon.

$[C_6H_4(CH_3) . CO . CH_2]_2Se = Se.$

Wie vorher durch Gleichungen angegeben, kann die Umsetzung von Selencyankalium mit Dichlorselenoketonen in dreifacher Weise verlaufen. Bei der Einwirkung von Selencyankalium auf Dichlorselenomethyl-p-tolylketon wurde ausser dem Monoselenid auch das Diselenid erhalten. Zur Darstellung des letzteren wurden 2 g des Dichlorselenketons mit der berechneten Menge Selencyankalium in alkoholischer Lösung erwärmt, und nach längerem Kochen noch ein Überschuss von Selencyankalium hinzugefügt. Von dem abgeschiedenen Selen und Chlorkalium wurde abfiltriert, und das Filtrat der langsamen Verdunstung ausgesetzt, wonach eine gelbliche Krustenmasse zurückblieb. Dieselbe wurde unter Erwärmen in Äther aufgenommen, aus dem sie sich beim Erkalten als weisser Wandbelag absetzte. Aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisiert, wurden gelbliche, lichtbrechende Blättchen erhalten, welche wohl eine Selenreaktion, nicht eine Chlorreaktion aufwiesen. Der Schmelzpunkt lag bei 129—130° C. Die Krystalle lösten sich schwer in Äther. Aus dieser Lösung wurde durch Zusatz von Brom kein Dibromid ausgeschieden, ebenso wurde Chlor nicht unter Rückbildung des Dichlorselenomethyl-p-tolylketons aufgenommen. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung des Diselenomethyl-p-tolylketons: $(C_6H_4[CH_3] . CO\ CH_2)_2Se = Se$.

0,0602 g Substanz mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0,1136 g Kohlensäure und 0,0246 g Wasser, entsprechend 51,43 % C und 4,54 % H.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2Se_2$:	Gefunden:
C = 50,94 %	C = 51,43 %
H = 4,24 „	H = 4,54 „

Dichlorselenomethyl - p - xylylketon.

$[C_6H_3(CH_3)_2 . CO . CH_2]_2SeCl_2$.

4 g frisch dargestelltes Selentetrachlorid wurden in wasserhaltigem Äther gelöst, sodann eine aequivalente Menge Methyl-p-xylylketon hinzugefügt. Die anfangs klare Flüssigkeit trübte sich nach einiger Zeit und es begann eine allmähliche Abscheidung von nadelförmigen Krystallen an den Wandungen, bis nach Verlauf von einer halben Stunde die ganze Flüssigkeit von einem Krystallbrei durchsetzt war. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Krystalle auf einem Filter gesammelt und mit Äther wiederholt ausgewaschen. Sie zeigten auf Thonplatten getrocknet am Kupferdraht eine deutliche Selenflamme, neben nachfolgender Halogenflamme. Der Schmelzpunkt lag bei 150° C. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform wurde eine Erhöhung des Schmelzpunktes um 2° C erreicht. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des Dichlorselenomethyl-p-xylylketons. $[C_6H_3(CH_3)_2 . CO . CH_2]_2SeCl_2$.

I. 0,1557 g Substanz gaben 0,3060 g Kohlensäure und 0,0723 g Wasser, entsprechend 53,59% C. und 5,15% H.

II. 0,1424 g Substanz ergaben 0,0940 g Chlorsilber, entsprechend 16,43% Cl.

Berechnet für $C_{20} H_{22} O_2 Se Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 15,99%	Cl = 16,43%
C = 54,05%	C = 53,59%
H = 4,95%	H = 5,15%.

Selenomethyl-p-xylylketon.

$[C_6 H_3 (C H_3)_2 . CO . C H_2]_2 Se$.

Gleiche Moleküle vom Dichlorselenomethyl-p-xylylketon und Selencyankalium wurden in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Schon in der Kälte schied sich Selen und Chlorkalium ab und nach kurzem Erwärmen war die Reaktion beendet. Von dem Niederschlage wurde abfiltriert, und das Filtrat auf Eis gebracht. Nach Verlauf von etwa einer Stunde war die Lösung vollständig durchsetzt mit drusenartig zusammenhängenden, festen und derben, weissen Nadeln. Dieselben wurden abfiltriert und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sie waren vollständig chlorfrei, enthielten aber Selen, welches sich schon durch die Blaufärbung der Bunsenflamme zu erkennen gab. Der Schmelzpunkt lag bei 68° C. In Äther und Benzol lösten sich die Krystalle sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol.

Wurde in die ätherische Lösung ein schwacher Chlorstrom geleitet, so krystallisierte das Dichlorselenomethyl-p-xylylketon aus.

0,1133 g Substanz ergaben 0,0233 g Selen, entsprechend einem Prozentgehalt von 20,56.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{20}H_{22}O_2Se$:	
$Se = 21,17\%$	$Se = 20,56\%$.

Dibromselenomethyl-p-xylylketon.

$[C_6H_3(CH_3)_2 . CO . CH_2]SeBr_2$.

Das vorher beschriebene Selenomethyl-p-xylylketon wurde in Äther gelöst, und tropfenweise mit Äther verdünntes Brom hinzugesetzt, bis die anfangs verschwindende Gelbfärbung verblieb Nach kurzer Zeit schieden sich feine, gelbliche und nadelförmige Krystalle aus, welche zur Entfernung des Broms wiederholt mit Äther ausgewaschen wurden. Dieselben stellten fast weisse, nur schwach gelb gefärbte, seidenglänzende Nadeln dar. Sie schmolzen unter Zersetzung bei 124° C. Es lag hier das Dibromselenomethyl-p-xylylketon vor, welche Annahme durch die Brombestimmung noch bestätigt wurde.

0,0501 g Substanz ergaben 0,0536 g Bromsilber, entsprechend 30,13% Br.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{20}H_{22}O_2SeBr_2$:	
$Br = 30,01\%$	$Br = 30,13\%$.

Dijodselenomethyl-p-xylylketon.

$[C_6 H_3 (C H_3)_2 . CO . C H_2]_2 Se J_2$.

In gleicher Weise, wie sich Brom an das Selenomethyl-p-xylylketon anlagerte, wurde auch Jod addiert. Zur Darstellung wurde eine genügende Menge des Selenomethyl-p-xylylketon in Äther gelöst, und eine Lösung von Jod in Äther hinzugefügt. Beim langsamen Verdunsten schieden sich an den Wandungen braungefärbte Krystalle ab, welche sich jedoch beim Umrühren wieder lösten. Nach öfterem Umrühren wurden dann bei stärkerer Konzentration grosse, voluminöse Flocken abgeschieden, welche ablfitriert und auf Thonplaften getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 88^0 C. Da die Krystalle ihrer leichten Löslichkeit wegen nicht genügend ausgewaschen werden konnten und ausserdem sehr unbeständig waren, so konnte eine stimmende Analyse nicht erhalten werden.

Diseleno-Methyl-p-xylylketon.

$[C_6 H_3 (C H_3)_2 . CO . C H_2]_2 Se = Se$.

Wie bei der Einwirkung von Selencyankalium auf Dichlorselenomethyl-p-tolylketon ein Monoselenid und Diselenid erhalten wrrde, konnte auch bei der Einwirkung von Selencyankalium auf Dichlorselenomethyl-p-xylylketon dieselbe Reaktion erzielt werden. Zur Darstellung des Diselenids wurden, wie oben öfters angegeben, die berechneten Mengen von Dichlorselenoketon und Selencyankalium

in alkoholischer Lösung zusammengebracht, und beim Erwärmen noch ein Überschuss von Selencyankalium hinzugefügt. Von dem entstandenen Niederschlage von Selen und Chlorkalium abfiltriert, wurde die alkoholische Lösung dann im Exsiccator der langsamen Verdunstung ausgesetzt. Es resultierten feine gelbliche Nadeln, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Dieselben zeigten keine Chlorreaktion mehr, wohl aber enthielten sie Selen. Brom, Chlor oder Jod wurden in ätherischer Lösung nicht addiert. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 128° C.

0,2302 g Substanz ergaben 0,0780 g Selen, entsprechend 33,88% Selen.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{20} H_{22} O_2 Se_2$:	
Se = 34,95%	Se = 33,88%.

Seleno-p-acetylacetanilid.

$Se[CH_2 . CO . C_6 H_4 NH . CO . CH_3]_2$

2 g Dichlorseleno-p-acetylacetanilid wurden mit der berechneten Menge Selencyankalium, in Alkohol gelöst, zur Einwirkung gebracht. Auch hier schied sich beim Erwärmen bis zum Sieden elementares Selen neben Chlorkalium aus. Das Filtrat von dem Niederschlage wurde auf Eis gebracht und lieferte nach Verlauf von einer halben Stunde feine weisse Krystallnadeln. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 220—221° C.

Die Krystalle lösten sich sehr leicht in Äther, und es konnte aus dieser Lösung durch vorsichtiges Einleiten von Chlor das Ausgangsprodukt, das Dichlorseleno - p - acetylacetanilid zurück erhalten werden.

0,0620 g Substanz mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0,1259 g Kohlensäure und 0,0292 g Wasser, entsprechend 55,38 % C und 5,21 % H.

Berechnet für $C_{22} H_{20} O_4 N_2 Se$:	Gefunden:
C = 55,68 %	C = 55,38 %
H = 4,64 „	H = 5,21 „

Ein Versuch durch Kochen mit Salzsäure aus dem Seleno-p-acetylacetanilid die Acetylgruppe abzuspalten, war nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet, vielmehr zersetzte sich die Substanz unter Abscheidung von elementarem Selen.

Selenophenetol.

$[C_6 H_4 OC_2 H_5]_2 Se$.

Nachdem, wie in den vorangehenden Versuchen beschrieben, es gelungen war, in den Dichlorselenoketonen das Chlor mittelst Selencyankalium abzuspalten, wurde nun der Versuch gemacht, in dem von Kunckell dargestellten Dichlorselenophenetol das Chlor zu entfernen. Zu diesem Versuche wurden 2 g Dichlorselenophenetol in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Selencyankalium bis zum

Sieden erhitzt. Selen und Chlorkalium schieden sich ab, während aus der abfiltrierten, heissen Lösung beim Erkalten auf Eis lange, derbe Nadeln auskrystallisierten. Dieselben wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und auf Thonplatten getrocknet. Am Kupferdraht in die Flamme gehalten, war keine Halogenflamme zu bemerken, während die Selenflamme deutlich hervortrat. Die Krystalle waren sehr leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol. Die ätherische Lösung liess beim langsamen, vorsichtigen Einleiten von Chlor das Ausgangsmaterial, das Dichlorselenophenetol, wieder ausfallen.

0,0935 g Substanz ergaben 0,2044 g Kohlensäure und 0,0510 g Wasser, entsprechend 59,62 % C und 6,06 % H.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2Se$:	Gefunden:
C = 59,81 %	C = 59,62 %
H = 5,6 „	H = 6,06 „

Einwirkung von Selencyankalium auf Dichlortelluroacetophenon.

Trotzdem die Reduktion der Dichlorselenverbindungen durch Selencyankalium in den meisten Fällen verhältnismässig leicht gelang, war es jedoch nicht möglich, in den analogen Verbindungen des Tellurs das Chlor abzuspalten und Telluride zu erhalten. Der Versuch wurde zunächst mit dem von Rust dargestellten Dichlortelluroacetophenon ausgeführt, welche mit der berechneten molekularen Menge Selencyankalium in alkoholischer Lösung kurze Zeit erwärmt wurde. Hierbei trat jedoch keine Abscheidung von Selen auf, sondern Tellur wurde vollständig ausgefällt. Von diesem und dem gebildeten Chlorkalium abfiltriert, wurde das Filtrat auf Eis gebracht, jedoch fand auch nach längerer Zeit keine Krystallisation statt, sondern beim langsamen Verdunsten wurden Selen und unangenehm riechende Öltropfen abgeschieden. Der Körper hatte sich vollständig zersetzt.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Reaktionsgemisch gar nicht erwärmt. Nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit und es begann eine langsame Abscheidung von Tellur und Chlorkalium. Nach Beendigung der Reaktion wurde abfiltriert und das Filtrat der langsamen Verdunstung ausgesetzt. Es

resultierte wiederum ein gelbliches Öl, welches jedoch mit kleinen Krystallen durchsetzt war. Da es nicht gelang diese Krystalle vom Öl zu trennen, so wurde der ganze Rückstand in Äther gelöst und einige Tropfen Brom hinzugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich feine, gelbe Nadeln ab, welche abfiltriert und mit Äther ausgewaschen wurden. Dieselben zeigten, getrocknet den Schmelzpunkt 102° in Übereinstimmung mit dem des Dibromselenoacetophenons Bei diesen Versuchen war also das Tellur quantitativ abgeschieden und in geringen Mengen die Substitution durch Selen eingetreten.

Einwirkung von Selencyankalium auf Dichlortelluroanisol.

Da das Tellur analog den Selenverbindungen in solchen, in denen es sich direkt am aromatischen Rest befindet, viel fester gebunden ist, so war es von Interesse zu erfahren, wie sich das Selencyankalium diesen Verbindungen gegenüber verhalten würde. Wie erwartet, wurde hier nicht das Tellur abgeschieden, sondern Selen. Das Chlor wurde ebenfalls abgespalten, jedoch bildete sich nicht das Telluroanisol, sondern die Dihydroxylverbindung. Bei diesem Versuch wurden gleiche Moleküle Dichlortelluroanisol und Selencyancalium in alkoholischer Lösung bis zum Aufkochen erwärmt. Von dem ausgeschiedenen Selen und Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat auf Eis gebracht. Nach einiger Zeit trübte sich die Flüssigkeit, und

es bildete sich ein weisser, pulveriger Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert und auf Thonplatten getrocknet. Das Pulver löste sich leicht in Natronlauge, aus der es durch Ansäuern mit Essigsäure wieder ausgefällt wurde. Mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure behandelt, und unter Zusatz von Alkohol erwärmt, trat eine gelbliche Lösung des Pulvers ein, welche bei langsamen Verdunsten kleine, gelbe Krystalle abschied. Dieselben schmolzen bei 190° C. Sie enthielten Chlor und Tellur und konnten, zumal auch der Schmelzpunkt mit dem des Dichlortelluroanisols übereinstimmte, als identisch mit diesem betrachtet werden.

Bei einem zweiten Versuch wurden gleiche Moleküle Selencyankalium und Dichlortelluroanisol in trockenem Zustande miteinander gemischt und im Reagensrohr mit aufgestecktem Chlorcalciumrohr im Ölbade auf 160° C erwärmt Hierbei färbte sich das Gemisch durch Abscheidung von Selen schwarz, während ein ziemlich starker Geruch nach Blausäure auftrat. Nach dem Erkalten wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung schied sich das Dihydroxyltelluroanisol als weises Pulver aus.

Einwirkung von Selenchlorür auf Acetophenon.

Die Darstellung der Diselenide mittelst Selencyankalium gelang nur bei einigen Dichlorselenoketonen und auch nur unter besonderen Umständen, weshalb der Versuch gemacht wurde, durch Einwirkung von Selenchlorür auf die Ketone die Diselenide zu gewinnen. Selenchlorür wurde durch Erhitzen von gepulvertem Selen und Selentetrachlorid, im Verhältnis 4 : 11, im geschlossenen Rohr auf 100° C und Ausziehen des Reaktionsgemisches mit Schwefelkohlenstoff erhalten. Im Rohr blieben kleine, würfelförmige, stark lichtbrechende Krystalle von Selentetrachlorid neben unverändertem Selen.

Zu der braunroten Lösung von Selenchlorür in Schwefelkohlenstoff wurde die berechnete Menge Acetophenon hinzugefügt. Die Umsetzung konnte in folgender Weise gedacht werden:

$$Se_2Cl_2 + 2\,C_6H_5 . C\acute{O} . CH_3 = [C_6H_5 . CO . CH_2]_2 Se_2 + 2\,HCl.$$

Die Salzsäureentwickelung trat alsbald ein, und nach einiger Zeit fand eine Abscheidung von nadelförmigen Krystallen statt, welche erst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Äther ausgewaschen wurden. Auf Thonplatten getrocknet zeigten sie den Schmelzpunkt 125° C, den des Dichlorselenoacetophenons,

und enthielten Chlor und Selen. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs krystallisierte Selen in feinen, glänzenden, braunroten Blättchen aus. Die vorher erhaltenen Krystallnadeln wurden behufs Identifizierung mit der berechneten Menge Selencyankalium in alkoholischer Lösung reduziert. Die von dem Niederschlage abfiltrierte Lösung lieferte beim Erkalten das Selenoacetophenon, welches dadurch erkannt wurde, dass die ätherische Lösung, mit Brom versetzt, das Dibromselenoacetophenon in feinen, gelben Nadeln abschied. Die Einwirkung von Selenchlorür auf Acetophenon war also nicht, wie oben vermutet, abgelaufen, sondern es hatte sich das Dichlorselenoacetophenon gebildet, unter Abscheidung von Selen, welches im Schwefelkohlenstoff gelöst blieb:

$$2\,Se_2Cl_2 + 2\,C_6H_5 . CO . CH_3 = [C_6H_5 . CO . CH_2)_2\,Se\,Cl_2 + 2\,HCl + 3\,Se.$$

Dichlorselenoresorcindimethyläther.

$[C_6H_3(OCH_3)_2\,Se\,Cl_2.$

Frisch bereitetes Selentetrachlorid wurde in Äther gelöst, und die dem Tetrachlorid entsprechende Menge Resorcindimethyläther im Verhältnis 1 : 2 Molekülen hinzugefügt. Die anfangs farblose Lösung färbte sich allmählig rot, und es schieden sich unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen nach einiger Zeit kleine, warzenförmige zusammenhängende Krystalle an den Wandungen des Glases ab.

Eine gute Ausbeute wurde erhalten, wenn das Reaktionsgemisch der Kälte ausgesetzt wurde und über Nacht mit einem Gemisch von Eis und Schnee umgeben, stand. In diesem Falle war der Boden des Gefässes vollständig mit Krystall-Nadeln bedeckt. Dieselben wurden abfiltriert und mit wasserfreiem Äther ausgewaschen. Auf Thonplatten getrocknet, stellten sie feine, gelbe, zusammenhängende Nadeln dar, welche am Kupferdraht in die Flamme gebracht, sowohl Halogen- als auch Selenflamme gaben. Der Schmelzpunkt lag bei 90° C. Die Krystalle lösten sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform und waren schwer löslich in Äther. Die Verbindung ist sehr unbeständig und zersetzt sich schon nach kurzer Zeit:

$$2\,C_6H_4(OCH_3)_2 + SeCl_4 = [C_6H_3(OCH_3)_2]_2SeCl_2 + 2HCl.$$

I. 0,1605 g Substanz ergaben 0,2642 g Kohlensäure und 0,0658 g Wasser, entsprehend 44,8% C. und 4,55% H.

II. 0,1420 g Substanz ergaben 0,0982 g Chlorsilber, entsprechend 17,10% Cl.

III. 0,3426 g Substanz ergaben 0,0618 g Selen, entsprechend 18,03% Se.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4SeCl_2$:	Gefunden:
C = 45,28%	C = 44,8 %
H = 4,24 „	H = 4,55 „
Cl = 16,74 „	Cl = 17,10 „
Se = 18,63 „	Se = 18,03 „

Selenoresorcindimethyläther.

$[C_6 H_3 (OCH_3)_2]_2 Se.$

Auch bei der Einwirkung von Selencyankalium auf Dichlorselenoresorcindimethyläther gelang die vollständige Abspaltung des Chlors.

Zu diesem Versuche wurde eine alkoholische Lösung von Selencyankalium mit der berechneten Menge des Dichlorprodukts zusammengebracht. Schon in der Kälte schieden sich Selen und Chlorkalium aus, und nachdem das Gemisch kurze Zeit erwärmt war, wurde von dem Niederschlage abfiltriert, und das Filtrat auf Eis gebracht. Aus der braunroten Flüssigkeit schieden sich nach einiger Zeit kleine, derbe Krystalle aus, welche von noch anhaftendem Selen gefärbt waren. Dieselben wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem wasserhellen Filtrat krystallisierte der Körper in schönen, weissen Nadeln. Sie schmelzen bei 112° C; lösen sich leicht in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol. Chlor konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber ergab die Blaufärbung der Flamme die Anwesenheit von Selen.

0,1986 g Substanz ergaben 0,0436 g Selen, entsprechend 21,95% Se.

Berechnet für $C_{16} H_{18} O_4 Se$:	Gefunden:
Se = 22,37%	Se = 21,95%

Leitet man in eine ätherische Lösung des Monoselenids Chlor ein, so beginnt schon nach kurzer Zeit eine

Abscheidung von gelben Nadeln des Dichlorselenoresorcindimethyläthers, welche denselben Schmelzpunkt, wie bereits angegeben haben. Ebenso wurde Brom addiert, jedoch konnte der Dibromselenoresorcindimethyläther nicht rein und krystallinisch erhalten werden, da er einerseits in Äther sehr leicht löslich war, und andererseits nach dem Verdunsten des Äthers sofort Zersetzung eintrat.

Dihydroxylselenoresorcindimethyläther.

$[C_6 H_3 (O CH_3)_2]_2 Se (OH)_2$.

Etwa 1 g Dichlorselenoresorcindimethyläther wurde in Wasser suspendiert, und dann Natronlauge hinzugefügt. Der vorher krystallinische, gelbe Körper wurde weiss und schied sich durch längeres Reiben mit einem Glasstabe als feines, weisses Pulver ab. Dieses wurde abfiltriert und mit Wasser solange ausgewaschen, bis im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorreaktion mit Silbernitrat mehr eintrat. Getrocknet stellte der Körper ein feines, weisses Pulver dar, dass sich sehr leicht in Alkohol löste, und in Äther und Petroläther nur in sehr geringen Mengen löslich war.

$$[C_6 H_3 (O CH_3)_2]_2 Se Cl_2 + 2 Na OH = 2 Na Cl. + [C_6 H_3 (O CH_3)_2]_2 Se (OH)_2$$

0,1112 g Substanz, ergaben 0,1970 g Kohlensäure und 0,0536 g Wasser, entsprechend 49,13% C und 5,35% H.

Berechnet für $C_{16} H_{20} O_6 Se$:	Gefunden:
C = 49,61 %	C = 49,13 %
H = 5,16 „	H = 5,35 „

Durch Überleiten von Salzsäure über das Pulver konnte der Dichlorselenoresorcindimethyläther zurückerhalten werden.

Dichlorselenoresorcindiaethyläther.

$[C_6 H_3 (O C_2 H_5)_2]_2 Se Cl_2$.

2,7 g Selentetrachlorid wurden in Äther gelöst, und 4,0 Resorcindiaethyläther hinzugefügt. Die anfangs wasserhelle Flüssigkeit färbte sich alsbald dunkelrot, und es begann eine allmählige Abscheidung von hellgelben Krystallen. Lässt man die Reaktion bei — 13—14° C vor sich gehen so erhält man eine bessere Ausbeute und schöner ausgebildete Krystalle. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Krytalle abfiltriert und mit wasserfreiem Äther nachgewaschen. Sie lösten sich etwas in Äther, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol und enthielten sowohl Chlor als auch Selen. Bei 80° schmilzt die Verbindung unter gleichzeitiger Zersetzung.

$$2\, C_6 H_4 (O C_2 H_5)_2 + Se Cl_4 = + [C_6 H_3 (O C_2 H_5)_2]_2 Se Cl_2\, 2\, H Cl.$$

I. 0,1606 g Substanz, mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0,2918 g Kohlensäure und 0,0826 g Wasser, entsprechend 49,55 % C. und 5,71 % H.

II. 0,2398 g Substanz ergaben 0,1412 g Chlorsilber, entsprechend 14,55 % Cl.

III. 0,1902 g Substanz ergaben 0,0272 g Selen, entsprechend 15,98 % Se.

Berechnet für $C_{20} H_{26} O_4 Se Cl_2$:	Gefunden:
C = 50,00 %	C = 49,55 %
H = 5,41 „	H = 5,71 „
Cl = 14,79 „	Cl = 14,55 „
Se = 16,45 „	Se = 15,98 „

Selenoresorcindiaethyläther.

$[C_6 H_3 (O C_2 H_5)_2]_2 Se$.

In alkoholischer Lösung wurden gleiche Moleküle Selencyankalium und Dichlorselenoresorcindiaethyläther zusammengebracht. Beim Mischen der Lösungen schied sich elementares Selen und Chlorkalium aus. Nachdem einige Zeit erwärmt war, wurde vom Niederschlage abfiltriert, und das Filtrat auf Eis gebracht. Aus der dunkelroten Lösungen fielen weisse, nadelförmige Krystalle aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und dann auf Thonplatten getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln lag bei 115° C. Sie waren vollständig chlorfrei, liessen aber die blaue Selenflamme deutlich hervortreten. In Äther und Benzol waren sie leicht löslich, weniger in Alkohol.

0,0890 g Substanz, ergaben 0,1899 g Kohlensäure und 0,0534 g Wasser, entsprechend 58,19 % C. und 6,66 % H.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{20} H_{26} O_4 Se$:	
C = 58,67 %	C = 58,19 %
H = 6,35 „	H = 6,66 „

Wurde in die ätherische Lösung des Selenoresorcindiaethyläthers unter Abkühlen ein langsamer Chlorstrom eingeleitet, so fiel der Dichlorselenoresorcindiaethyläther aus.

Dihydroxylselenoresorcindiaethyläther.

$[C_6 H_3 (O C_2 H_5)_2]_2 Se (O H)_2$.

Etwa 2 g Dichlorselenoresorcindiaethyläther wurden mit stark verdünnter Natronlauge erwärmt, wobei sich ein weises Pulver abschied. Dieses wurde nach Beendigung der Reaktion abfiltriert und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, bis im Filtrat kein Chlor nachzuweisen war. Getrocknet stellte der Körper ein feines, weisses Pulver dar, welches sich sehr leicht in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Petroläther löste.

0,1888 g Substanz, mit Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0,3717 g CO_2 0,1086 g Wasser, entsprechend 53,68 % C. und 6,39 % H.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{20}H_{28}O_6Se$.	
C = 54,17 %	C = 53,68 %
H = 6,3 „	H = 6,39 „

Wird das Pulver mit Salzsäure behandelt, so bildet sich der Dichlorselenoresorcindiaethyläther.

Die vorliegende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr F. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, und Herrn Privatdozent Dr. Franz Kunckell für ihre Lehre meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.